

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-293695

(43)公開日 平成6年(1994)10月21日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 0 7 C 53/08				
B 0 1 J 27/186	X	9342-4G		
C 0 7 C 51/25				
// C 0 7 B 61/00	3 0 0			

審査請求 未請求 請求項の数1 OL (全 4 頁)

(21)出願番号	特願平5-79731	(71)出願人	000002004 昭和電工株式会社 東京都港区芝大門1丁目13番9号
(22)出願日	平成5年(1993)4月6日	(72)発明者	鈴木 俊郎 大分県大分市大字中の洲2 昭和電工株式 会社大分研究所内
		(72)発明者	吉川 裕子 大分県大分市大字中の洲2 昭和電工株式 会社大分研究所内
		(72)発明者	安部 建一 大分県大分市大字中の洲2 昭和電工株式 会社大分研究所内
		(74)代理人	弁理士 寺田 實

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 酢酸の製造法

(57)【要約】

【目的】 酢酸をエチレンより気相接触反応により一段で合成する方法において空時収率が高い方法を得る。

【構成】 エチレン、酸素および水を加えて反応させる酢酸の製法において、クロム、バナジウム、モリブデンおよびタングステンよりなる群から選ばれた少なくとも1種の元素を含むリン酸処理担持金属パラジウム触媒の存在下、気相で反応させる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 クロム、バナジウム、モリブデンおよびタングステンよりなる群から選ばれた少なくとも1種の元素を含むリン酸処理担持金属パラジウム触媒の存在下、気相でエチレンと酸素および水を加えて反応させることを特徴とする酢酸の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、エチレンから酢酸を気相反応で製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、酢酸の製造法としてはアセトアルデヒドの酸化法、メタノールと一酸化炭素を反応させる方法、低級パラフィンを酸化する方法が実用化されている。アセトアルデヒドの酸化法はエチレン酸化に寄与するPdイオンは生成アセトアルデヒドを酸化できないため、各段階での触媒が異なることにより酢酸の直接合成には困難である。メタノールのカルボニル化法は、触媒として用いるロジウムが極めて高価な問題があり、一方、低級炭化水素の酸化法は、一段で酢酸を合成しているが、反応条件が比較的厳しいため副生成物が多く、反応選択性、収率の向上が課題となっている。また、これらはいずれも液相均一反応であり触媒回収や生成物の分離等に煩雑な操作が必要となる。

【0003】エチレンから酢酸を一段酸化法で製造する方法として多くの触媒が提案されている。例えば、パラジウム金属-リン酸を用いる方法(特開昭47-13221)、パラジウムとリンとモリブデン、タングステンおよびバナジウムを含む3群系酸素化合物を用いる方法(特公昭46-6763)等が開示されている。これらの触媒を用いて反応を行なうに当たって、工業上特に重要なことは、触媒の活性が高く、かつその経時変化ができる限り小さく、しかも酢酸の選択性がよいことである。しかし、従来提案されたこれらの触媒はいずれも、酢酸の製造を工業的規模で実施する上で、必ずしも十分な性能を有しているとは言い難い。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかして、本発明の目的は、エチレン、酸素および水を気相で反応させることによって、酢酸を工業的に有利に製造し得る方法を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記目的を達成するため、気相反応によって、エチレン、酸素および水から酢酸を製造する際に用いる触媒の活性を高めるべく鋭意研究を行なった結果、従来法に比べて空時収率が極めて高く、また、寿命も長い下記の触媒を見出し、本発明を完成させた。すなわち本発明は、クロム、バナジウム、モリブデンおよびタングステンよりなる群から選ばれた少なくとも1種の元素を含むリン酸処理担持金

属パラジウム触媒の存在において気相で反応せしめることを特徴とする酢酸の製造法である。

【0006】本触媒は担体の使用が有利である。パラジウムとリンとクロム、モリブデン、タングステンおよびバナジウムを担体に担持する順序には特に制限はないが、通常はパラジウムとクロム、モリブデン、タングステンおよびバナジウムを共浸法で先に担持する方が有利である。本発明の方法において用いられる触媒のパラジウムは金属として存在し、その近傍にリン酸とモリブデン、タングステン、バナジウムおよびクロムの酸化物が存在していると考えられる。そのため、パラジウム金属とリン酸とモリブデン、タングステン、バナジウムおよびクロム酸化物の相互作用により、極めて高い活性を発現し、パラジウムの酸化物とリン酸化物およびバナジウム等の酸化物の混合物よりなると考えられる3群系酸素化合物(特公昭46-6763)と比べて低い温度で優れた酢酸活性を示す。

【0007】本発明に用いられるパラジウム金属の担持は通常の方法によって行なわれる。例えば、触媒担体を塩化パラジウム、塩化ナトリウムパラジウム、硝酸パラジウム、硫酸パラジウム、酢酸パラジウム等可溶性塩の溶液に浸漬し、乾燥後パラジウム化合物を水素、ヒドラジンその他の適当な還元剤により金属に還元する。あるいはその塩はアルカリと反応させて対応するパラジウム酸化物あるいは水酸化物とし、その後パラジウム金属に還元される。アルカリ塩は還元後水洗除去される。パラジウム担持量は、担体に対して、通常、0.01~6重量%の範囲内であるのが好ましく、さらに好ましくは、0.1~2重量%が好ましい。クロム、バナジウム、モリブデンおよびタングステンは、パラジウム金属に対し任意の量で混合できるが、特に、原子比で0.01~0.5が好ましい。

【0008】クロムの原料には通常、硝酸塩、酢酸塩、ハロゲン化物等が使用されるがハロゲン化物を用いる場合は触媒調製上で水洗し、全ハロゲンを除去しなくてはならない。バナジウム、モリブデンおよびタングステンには通常、メタバナジン酸、パラモリブデン酸、タングステン酸等の酸素酸やメタバナジン酸ナトリウム、パラモリブデン酸アンモニウム、タングステン酸ナトリウム等の塩が用いられる。本発明に使用される担体物質は、一般に担体として用いられる多孔質、あるいは多孔質に造粒できる物質であればよく、例えば、シリカ、珪藻土、チタニア、活性炭、アルミナおよびシリカアルミナが挙げられる。

【0009】本発明の方法において、水共存下にエチレン、酸素を反応させて、酢酸を製造する際、反応温度は100~250℃であるが、好ましくは140~200℃であることが実用上有利である。また、反応圧力は設備の点から常圧~30気圧であることが実用上有利であるが、さらに好ましくは2~10気圧の範囲である。

【0010】本発明の方法において反応系に供給するガスは、エチレン、酸素および水蒸気からなり、必要に応じて窒素、二酸化炭素または稀ガス等を希釈剤として使用することもできる。かかる供給ガス全量に対して、エチレンは5～80容量%、好ましくは10～50容量%の割合となる量で酸素は3～15容量%、好ましくは5～10容量%の割合となる量で、また、水蒸気は5～50容量%、好ましくは10～30容量%の割合となる量でそれぞれ反応系に供給される。

【0011】本発明の方法を実施するに当たり、原料エチレンとして高純度のものを用いるのが有利であるが、メタン、エタン、プロパン等の低級飽和炭化水素が若干混入しても差し支えない。また、酸素は窒素、炭酸ガス等の不活性ガスで希釈されたもの、例えば、空気の間でも供給できるが、反応ガスを循環させる場合には、一般に高濃度、好適には99%以上の酸素を用いる方が有利である。また、水蒸気は、本反応に対して、必須であり酢酸の生成活性および選択性を高めるのに極めて有利である。反応混合ガスは、標準状態において、空間速度(SV)100～10000 hr^{-1} 、特に、300～5000 hr^{-1} で触媒に通すのが好ましい。反応形式としては、固定床、流動床等の形式を採り得るが、耐蝕性を有する反応管に前述の触媒を充填した固定床を採用することが実用上有利である。

【0012】

【実施例】以下に実施例により本発明をさらに具体的に説明する。

実施例1

塩化パラジウムナトリウム10gの水溶液に、シリカ担体(5mmφ)250ccを浸し、全量吸水させた後、メタケイ酸ナトリウム18gを含む水溶液200ml中に触媒を加え、20hr静置後、さらに、85%ヒドラジン水溶液10mlを添加し、塩化パラジウムナトリウムを金属パラジウムに還元した。還元後の触媒をよく水洗し、110℃で4hr乾燥後1.11gのメタバナジン酸アンモニウムとリン酸37gとの水溶液90ml中に投入し、全液を吸収させた後、110℃で4hr乾燥した。

【0013】得られた触媒15mlを反応管に充填し、温度150℃、圧力3.5 $\text{kg/cm}^2\text{G}$ で、エチレン：酸素：*

*水蒸気：窒素を容積比50：7：30：13の割合に混合したガスを流速45 ml/H にて導入し、反応を行なった。生成したガスを冷却し、凝縮した反応捕集液をガスクロマトグラフィーにて分析した。その結果、酢酸の空時収率は80.7 g/l 、酢酸の選択率は76.4%、二酸化炭素の選択率は16.2%であった。

【0014】実施例2

実施例1でメタバナジン酸アンモニウムの代わりに2.91gのバラモリブデン酸アンモニウムの触媒を使用したこと以外は、実施例1と同様の方法で触媒の調製を行ない、得られた触媒を使用して実施例1と同一の反応条件で反応を行なった。

【0015】実施例3

実施例1でメタバナジン酸アンモニウムの代わりに金属パラジウムに対し5.58gのタングステン酸ナトリウムの触媒を使用したこと以外は、実施例1と同様の方法で触媒の調製を行ない、得られた触媒を使用して実施例1と同一の反応条件で反応を行なった。

【0016】実施例4

実施例1でメタバナジン酸アンモニウムの代わりに金属パラジウムに対し1.58gの塩化クロムの触媒を使用したこと以外は、実施例1と同様の方法で触媒の調製を行ない、得られた触媒を使用して実施例1と同一の反応条件で反応を行なった。

【0017】比較例1

塩化パラジウムナトリウム10gの水溶液に、シリカ担体(5mmφ)250ccを浸し、全量吸水させた後、メタケイ酸ナトリウム18gを含む水溶液200ml中に触媒を加え、20hr静置後、さらに、85%ヒドラジン水溶液10mlを添加し、塩化パラジウムナトリウムを金属パラジウムに還元した。還元後の触媒をよく水洗し、110℃で4hr乾燥後リン酸37gとの水溶液90ml中に投入し、全液を吸収させた後、110℃で4hr乾燥した。得られた触媒を使用して実施例1と同一の反応条件で反応を行なった。上記の実施例1～4および比較例1の結果を一括して表1に示す。

【0018】

【表1】

		触 媒 組 成 (g/l)	酢 酸 の 空時収率 (g/l)	選 択 率 (%)		
				酢酸	アセトアルデヒド	CO ₂
実施例	1	15Pd-0.38V-150H ₃ PO ₄	80.7	78.4	7.3	16.2
	2	15Pd-1.5Mo-150H ₃ PO ₄	76.9	76.9	7.3	15.6
	3	15Pd-2.8W-150H ₃ PO ₄	89.8	78.1	7.7	14.0
	4	15Pd-0.79Cr-150H ₃ PO ₄	88.2	78.8	8.0	13.0
比較例	1	15Pd-150 H ₃ PO ₄	60.5	79.0	7.2	13.7

【発明の効果】以上説明したように、本発明の方法にお※50※いては、酢酸をエチレンより気相接触反応により一段で

合成し、しかも、著しく高い空時収率でつくることがで
るので、酢酸を低コストで得られる優れた方法であ
る。

フロントページの続き

(72)発明者 鳴海 康介
大分県大分市大字中の洲2 昭和電工株式
会社大分研究所内

(72)発明者 佐野 健一
大分県大分市大字中の洲2 昭和電工株式
会社大分研究所内